

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

(•) BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) Nº de publication : **2 805 741**
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
 (21) Nº d'enregistrement national : **00 02862**
 (51) Int Cl⁷ : **A 61 K 7/13**

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**A1**

(22) Date de dépôt : 06.03.00.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.09.01 Bulletin 01/36.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : LANG GERARD.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES AVEC UN DERIVE PARTICULIER DE LA PARAPHENYLEDIAMINE ET UN COLORANT DIRECT PARTICULIER.

(57) L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un colorant direct synthétique choisi parmi les azoïques, les quinoniques, les triarylméthaniques, les indoaminiques, les aziniques, et/ ou un colorant naturel, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 805 741 - A1

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES
AVEC UN DERIVE PARTICULIER DE LA PARAPHENYLENEDIAMINE ET UN
COLORANT DIRECT PARTICULIER**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres 5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylenediamine et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un colorant direct synthétique particulier et/ou un colorant naturel, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de 15 colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les méta-aminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

⇒

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de

coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

- 5 Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet JP-11-158046, JP-11-158047 et JP-11-158048, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de précurseurs de colorants d'oxydation, des dérivés substitués de paraphénylènediamine. Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, 10 chromatiques, ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

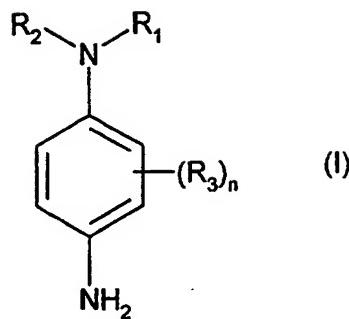
Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux 15 nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés de la paraphénylènediamine de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un colorant direct particulier et/ou un colorant naturel.

20

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que 25 les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- (A) au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₁ et R₂ peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

5

i) R₁ et R₂ représentent simultanément un radical -(CH₂)₂CHOHCH₂OH ; ou

ii) R₁ représente un radical -CH₂(CHOH)₄CH₂OH et R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou

iii) R₁ représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R₂ représente un radical alkylène -(CH₂)_m- dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R₁ est un radical alkyle ou aryle, alors soit R₁, soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;

10

iv) R₁ représente un radical -(CH₂CH₂O)_pR₄ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R₄ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

15

v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre ;

20

25

- R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo,

alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamyoxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto ;

- lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;
- lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;
- lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;
- les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux R₃ peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

sous réserve que :

- 1) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;
- 2) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n

est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;

- 3) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 0 ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 1, alors R₃ est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 4) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
- a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical R₂ comporte un substituant en plus du radical R₁ ; ou
 - b) n est supérieur à 1 ; ou
 - c) lorsque n est égal à 1, alors R₃ représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou
 - d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R₁ représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;
- (B) au moins un colorant direct synthétique choisi parmi les azoïques, les quinoniques, les triarylméthaniques, les indoaminiques ou les aziniques et/ou un colorant naturel.
- Les sels d'addition avec un acide des dérivés substitués de paraphénylenediamine de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales selon l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

- La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité
- 5 et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.
- Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la
- 10 teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylenediamine de formule (I), au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel et au moins un agent oxydant.
- 15 Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.
- L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres
- 20 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylenediamine de formule (I) en association avec au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou
- 25 azinique et/ou un colorant naturel, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.
- 30 L'invention a également pour objet un dispositif de teinture à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de

paraphénylènediamine de formule (I) et au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

5

Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I), au moins un compartiment contenant au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl 20 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy 25 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy 30 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1"-N-3",5"-diméthylpyrazolyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl 1",3",3"-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio 35 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoparaphénylènediamine la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio

paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n-octylthio
 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptopoéthyl
 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptopoéthyl
 thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl
 5 thioparaphénylènediamine , la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)
 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl
 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl
 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy
 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4"-
 10 N"méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
 pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
 pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
 pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-
 pentahydroxyhexyl)-3-mercpto paraphénylènediamine; la 1-N-(hexyl)-1-N-
 15 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la
 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isoctyloxy
 paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-
 isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-
 pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-
 20 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-
 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine,
 la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptopoéthyloxy
 paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-
 25 paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-
 éthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4"-N-méthyl(piperidyl))-1-N-(2',3',4',5',6'-
 pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-
 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7amino-1-méthylindole, la 1-N-
 30 (hydroxyéthyloxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl
 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

On peut aussi tout particulièrement citer la 1-N-(3',4'-dihydroxybutyl)-5-aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la

2-hydroxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-5-aminoindoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-5 triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthylsulfonamidoéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-aminoindoline, la 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptopoéthyl)-5 aminoindoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-[2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2-triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-10 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-2,2,7-triméthyl-4-mercaptopoéthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyéthoxyethoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-15 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-20 quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-mercaptopoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-25 hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-

- tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-
- 5 1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-4,4-diméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-
- 10 diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-4-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-
- 15 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoproéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-dihydroxypropoxy)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptoproéthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide 6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-
- 20 amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tetraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthylsilyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tetraméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4-mercaptoproéthyl-7-isopropoxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, et
- 25 leurs sels d'addition avec un acide.

On peut encore tout particulièrement citer la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényle)-3-hydroxyéthyloxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényle)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 30 1-(4'-amino-3'-méthylphényle)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényle)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, l'acide 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylesulfonique), la 1-(4'-amino-3'-acétylaminophényle)-3-hydroxyméthyl pyrrolidine, le 7-amino-4-(2'-méthyl)-pyrrolydinyln-benzofurane, la

- 1-(4'-aminophényl)-2-(4"-aminophénoxyméthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2-mercaptopoéthyloxyéthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'(-2",4"-dichloro)anilinophényl)-4-méthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le
- 5 10 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényl)-3-hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-
- 15 20 15 isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-phényl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N-benzyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-éthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonylamino
- 25 30 25 paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-(2',5'-dioxopyrrolidinyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyloxy
- 30 35 30 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl

éthyloxyéthoxyéthyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthyl)-3-

- 5 mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) utilisés à titre de base

- 10 d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, sont présents à des concentrations variant de 0,0001 à 20%, de préférence de 0,001 à 15% et encore plus particulièrement de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 15 Les colorants directs synthétiques utilisables selon l'invention peuvent être non ioniques, anioniques ou cationiques.

Parmi les colorants directs synthétiques azoïques utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de

- 20 brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :

-Disperse Red 17

- 25 -Acid Yellow 9

-Acid Black 1

-Basic Red 22

-Basic Red 76

-Basic Yellow 57

- 30 -Basic Brown 16

-Acid Yellow 36

-Acid Orange 7

-Acid Red 33

-Acid Red 35

-Basic Brown 17

-Acid Yellow 23

-Acid Orange 24

5 -Disperse Black 9.

On peut également citer parmi eux, le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4-bis-(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

10 Parmi les colorants directs synthétiques quinoniques, on peut citer les suivants :

-Disperse Red 15

-Solvent Violet 13

-Acid Violet 43

-Disperse Violet 1

15 -Disperse Violet 4

-Disperse Blue 1

-Disperse Violet 8

-Disperse Blue 3

-Disperse Red 11

20 -Acid Blue 62

-Disperse Blue 7

-Basic Blue 22

-Disperse Violet 15

-Basic Blue 99,

25 ainsi que les composés :

-1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone,

-1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone,

-1-aminopropylaminoanthraquinone,

-5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone,

30 -2-aminoéthylaminoanthraquinone,

-1,4-bis-(β,γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants directs synthétiques aziniques, on peut citer les suivants :

-Basic Blue 17

-Basic Red 2.

Parmi les colorants directs synthétiques triarylméthaniques utilisables selon

5 l'invention, on peut citer les suivants :

-Basic Green 1

-Acid blue 9

-Basic Violet 3

-Basic Violet 14

10 -Basic Blue 7

-Acid Violet 49

-Basic Blue 26

-Acid Blue 7

15 Parmi les colorants directs synthétiques indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les suivants :

-2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)-amino]-anilino-1,4-benzoquinone

-2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinone

20 -3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)-phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine

-3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

-3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

25 Par colorant naturel, on entend au sens de l'invention, les composés qui existent dans la nature qu'ils aient été obtenus par extraction ou reproduits via la chimie.

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la

30 curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs synthétiques selon l'invention et/ou le ou les colorants naturels représentent de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

- 5 De préférence, les compositions de l'invention contiennent au moins un coupleur. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les 10 dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le

- 15 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthyoxy)-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy-benzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy 20 indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, la 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 25 Le ou les coupleurs peuvent être présents dans la dite composition selon l'invention à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer au moins une base d'oxydation additionnelle différente des dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou au moins un colorant direct différent de ceux de la présente invention.

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention, on peut citer la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylénediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylénediamine, les para-aminophénols tels que le 3-méthyl-4-aminophénol et le 4-aminophénol, les

- 5 orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques comme les pyrimidines telles que la 2,4,5,6-tétrraaminopyrimidine ou comme les pyrazoles tel que le 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diamino-pyrazole.

La ou les bases d'oxydation additionnelles peuvent être présentes à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants

- 15 organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthyléneglycol, le propyléneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de 20 propyléneglycol, le butyléneglycol, le dipropyléneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthyléneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthyléneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 1 et 40% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou

- 30 linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme

le panthénol, des opacifiants, des agents épaississants tels que les acides polyacryliques réticulés ou les hydroxyalkylcelluloses etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou
5 antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids
10 total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique, oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% 15 en poids environ du poids total de la composition.

De préférence, la composition de l'invention contient au moins un tensioactif nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,1 à 20% en poids.

20 Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif nonionique.

La composition selon l'invention contient de préférence au moins un polymère substantif cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,05 à 10% en poids.

25

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de

métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus

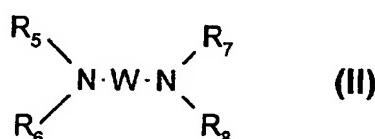
- 5 préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

- 10

Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 4 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

- Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



- 25

dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

- 30

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

5

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante décrites ci-dessus, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser

15 agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

EXEMPLES	1	2
Dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényle)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine [dérivé substitué de paraphénylénediamine de formule (I) conforme à l'invention].....	0,837 g	0,837 g
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)-benzène..	0,723 g	0,723 g
Alizarine.....	0,15 g	
Basic Red 22.....		0,2 g
Support de teinture (*).....	qs	qs
Eau déminéralisée..... q.s.p.....	100 g	100 g

5

(*) Support de teinture

- Alkyl C₈-C₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC 3,24 g MA*
- 10 - Ethanol..... 18,0 g
- Alcool benzylique..... 1,8 g
- Polyéthylène glycol 400..... 2,7 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination
- 15 DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO..... 0,43 g MA*
- Métabisulfite de sodium..... 0,205 g
- Ammoniaque à 20,5% de NH₃ 10,0 g

MA* désigne Matière Active

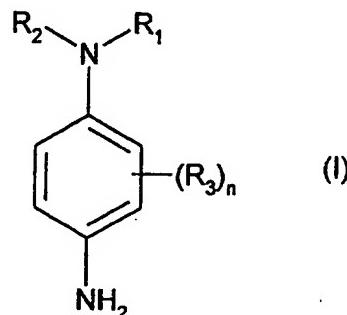
20

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids les compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

- 5 Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.
- 10 Les cheveux ont été teints dans une nuance bleu violacé soutenu à partir de la composition 1 et dans une nuance violine soutenue à partir de la composition 2.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier
 5 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
- (A) au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R_1 et R_2 peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

- 15 i) R_1 et R_2 représentent simultanément un radical $-(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$; ou
 ii) R_1 représente un radical $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ et R_2 représente un atome
 d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou
 iii) R_1 représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R_2 représente un
 radical alkylène $-(\text{CH}_2)_m-$ dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit
 20 radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome
 de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux
 atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu
 que lorsque R_1 est un radical alkyle ou aryle, alors soit R_1 , soit ledit radical
 alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote,
 25 d'oxygène ou de soufre ;
 iv) R_1 représente un radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{R}_4$ dans lequel p est un nombre entier
 compris entre 2 et 8 inclusivement, R_4 et R_2 , identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène de soufre ;

- R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo, alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arythio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamyloxy, silyle, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto ;

lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux R₃ peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

5 sous réserve que :

1) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;

10 2) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;

15 3) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 0 ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point v) et que R₁ et R₂ forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que n = 1, alors R₃ est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;

20 25 4) lorsque R₁ et R₂ ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :

a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical R₂ comporte un substituant en plus du radical R₁ ; ou

b) n est supérieur à 1 ; ou

c) lorsque n est égal à 1, alors R₃ représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou

d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R₁ représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

- 5 - (B) au moins un colorant direct synthétique choisi parmi les azoïques, les quinoniques, les triarylméthaniques, les indoaminiques ou les aziniques et/ou un colorant naturel.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi : la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy
- 15 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1"-N-3",5"-diméthylpyrazolyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-
- 20 uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl 1",3",3"-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio
- 25 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptopoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptopoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl
- 30 thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthylparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropylparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy

- paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4"-N"^ométhylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptoparaphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isoctyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptopéthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4"-N-méthylpiperidy)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyloxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7amino-1-méthylindole, la 1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(3',4'-dihydroxybutyl)-5-aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxy-éthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxy-éthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxy-éthyl-5-aminoindoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthylsulfonamidoéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-aminoindoline, la 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptopéthy)-5-aminoindoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-[2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2-triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-2,2,7-triméthyl-

4-mercaptop méthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-
2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyéthoxyethoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-
tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-
5 triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyl)-2,2,3-
triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-
(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-
tétrahydroquinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-
10 quinoline, la 1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-
quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-
isopropyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-
15 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptométhyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la
6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-
quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-
hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3-
20 hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydro-
quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-
2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-
25 1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-
1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-
2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyl)-
2,2-diméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthyl)-
30 1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-
isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyloxyéthoxyéthyl)-
4,4-diméthyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-
dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-

- 1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-4-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétra-hydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-
- 5 tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-dihydroxypropoxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptop méthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide 6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-
- 10 amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tétraméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4-mercaptop-7-isopropyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-
- 15 (4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-methylphényl)-3-hydroxyéthoxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-methylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-methylphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, l'acide 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylsulfonique), la 1-(4'-amino-3'-acétylaminophényl)-3-hydroxyméthyl pyrrolidine, le 7-amino-4-(2'-méthyl)-pyrrolydinyl-benzofurane, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4"-aminophénoxyméthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la
- 20 25 1-(4'-amino-3'-isopropyloxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2-mercaptop méthylpipéridine, la 1-(4'-amino-3'(-2",4"-dichloro)
- 30 anilinophényl)-4-méthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-methylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényl)-3-hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl

azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-phényl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)
5 paraphénylènediamine, la 1-N-benzyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-triméthylsilyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-éthyl-1-N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonylamino paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-
10 N-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-(2',5'-dioxopyrrolidinyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-phénoxycarbonyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl
20 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyloxyéthyl)-3-
25 mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthyloxyéthyloxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que, les
30 sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylenediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0001 à 20 % en poids du poids total de la composition.
 - 5
 - 10
 - 15
 - 20
 - 25
 - 30
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylenediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,001 à 15 % en poids du poids total de la composition.
 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylenediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.
 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques azoïques sont non ioniques, anioniques ou cationiques.
 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques azoïques sont choisis parmi les -Disperse Red 17 - Acid Yellow 9 - Acid Black 1 - Basic Red 22 - Basic Red 76 - Basic Yellow 57 - Basic Brown 16 - Acid Yellow 36 - Acid Orange 7 - Acid Red 33 - Acid Red 35 - Basic Brown 17 - Acid Yellow 23 - Acid Orange 24 - Disperse Black 9,
 - le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4-bis-(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène et
 - l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.
 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques quinoniques sont choisis parmi les -Disperse Red 15 - Solvent Violet 13 - Acid Violet 43 - Disperse Violet 1 - Disperse Violet 4 - Disperse Blue 1 - Disperse Violet 8 - Disperse Blue 3 -

Disperse Red 11 - Acid Blue 62 - Disperse Blue 7 - Basic Blue 22 - Disperse Violet 15 - Basic Blue 99,

-1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone,

-1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone,

5 -1-aminopropylaminoanthraquinone,

-5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone,

-2-aminoéthylaminoanthraquinone,

-1,4-bis-($\beta\gamma$ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques aziniques sont choisis parmi les Basic Blue 17 et Basic Red 2.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée

15 par le fait que le ou les colorants directs synthétiques triarylméthaniques sont choisis parmi les - Basic Green 1 - Acid blue 9 - Basic Violet 3 - Basic Violet 14 - Basic Blue 7 - Acid Violet 49 - Basic Blue 26 - Acid Blue 7.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée

20 par le fait que le ou les colorants directs synthétiques indoaminiques sont choisis parmi les 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)-amino]-anilino-1,4-benzoquinone, 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinone, 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)-phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine, 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine, 3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée

par le fait que le ou les colorants naturels sont choisis parmi la lawsone, la

30 juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques selon l'invention et/ou le ou les colorants naturels représentent de 0,001 à 20% en poids du poids total de la composition.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs synthétiques selon l'invention et/ou le ou les colorants naturels représentent de 0,005 à 10% en poids du poids total de la composition.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
18. Composition selon les revendications 16 et 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy-benzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, la 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont présents à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle.

10 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols, les orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques.

15 22. Composition selon les revendications 20 ou 21, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles sont présentes à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

25 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les solvants sont présents dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient des séquestrants, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines, des opacifiants, des

agents épaississants, des agents réducteurs ou antioxydants, des alcools gras, des agents alcalinisants ou acidifiants.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 5 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif anionique, nonionique, cationique ou amphotère et de préférence non ionique dans une proportion allant de 0,1 à 20% en poids.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 10 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère cationique ou amphotère dans une proportion allant de 0,05 à 10% en poids.
28. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 27 et 15 d'une composition contenant au moins un agent oxydant.
29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que le pH 20 est compris entre les valeurs 4 et 12 et de préférence compris entre 6 et 11.
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme 25 appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
31. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de 30 leur donneur ou cofacteur respectif.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes, et de préférence de 5 à 40 volumes.

5

33. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé

10 substitué de paraphénylénediamine de formule (I) défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 2, en association avec au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel défini à l'une quelconque des revendications 7 à 13, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition
15 contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisée par le fait qu'il consiste à
20 appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition selon l'invention et de la composition oxydante, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis
25 éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

35. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylénediamine de formule (I) défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et au moins un colorant direct synthétique azoïque,

quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

36. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylénediamine de formule (I) défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 , au moins un compartiment contenant au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.
- 5 fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylénediamine de formule (I) défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 , au moins un compartiment contenant au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.
- 10 fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylénediamine de formule (I) défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 , au moins un compartiment contenant au moins un colorant direct synthétique azoïque, quinonique, triarylméthanique, indoaminique ou azinique et/ou un colorant naturel, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2805741

N° d'enregistrement
nationalFA 589570
FR 0002862

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 197 07 545 A (HENKEL KGAA) 27 août 1998 (1998-08-27) * page 3, ligne 15-18, 31-41, 61, 62 * * revendications 7, 9, 12 * * page 5, ligne 37-47; exemples 1, 2 *	1, 3-6, 16-26, 28-36	A61K7/13
X	DE 197 28 335 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 janvier 1998 (1998-01-08) * page 3, ligne 44, 45, 67, 68 * * page 4, ligne 1-9, 26-39 * * page 6, ligne 48-50 * * revendications 3, 6, 7; exemples 1, 2 *	1, 3-6, 16-19, 23-26, 28-36	
A	EP 0 962 452 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 8 décembre 1999 (1999-12-08) * page 3, ligne 17-45 * * page 4, ligne 47-50 * * page 7, ligne 48-51 *	1-36	
D, A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) * abrégé * & JP 11 158048 A 15 juin 1999 (1999-06-15) * figures A1-A25 *	1-36	A61K DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IntCL7)
A	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) * le document en entier *	1-23	
1		Date d'échévement de la recherche	Examinateur
		25 janvier 2001	Sierra Gonzalez, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 589570
FR 0002862

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-36

Raison:

Les revendications 1-36 présentes ont trait à une très grande variété de compositions. La formule I (composé du type paraphenylenediamine tel que défini dans les revendications) comprend un très grand nombre de variables et donne un très grand nombre de composés à différences structurelles très marquées, utilisés comme bases d'oxydation dans un contexte, la teinture de fibres kératiniques, où les paraphenylenediamines sont déjà connues comme bases d'oxydation. Cependant, un seul exemple, le dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine) à été décrit. La description d'un seul composé spécifique peut difficilement justifier un support pour les revendications, et ne saurait fournir matière suffisante à l'homme de l'art pour réaliser l'invention couvrant le champ très large ainsi revendiqué. Un fondement et/ou un exposé ne peut cependant être trouvé que pour un nombre limité de composés et par conséquent, la recherche a été limité aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composition de teinture comprenant:

A/ une base d'oxydation telle que définie par la formule (I) dans laquelle R3 et n prennent les significations définies dans la revendication 1 et R1 et R2 prennent la signification telle que défini au point v de cette formule,
B/ au moins un colorant direct synthétique tel que défini dans la revendication 1.